ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DU BROMURE DE POTASSIUM

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le 18 Juin 1870

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

GEORGE (Jean-Marie)

Né à Bohain (Aisne)

LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS

(Médaille d'or 1869)

EX-INTERNE DES HOPITAUX, MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES



PARIS

TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

(Rue d'Enghien, 20)

1870

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DU BROMURE DE POTASSIUM

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le 18 Juin 1870

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

GEORGE (Jean-Marie)

Né à Bohain (Aisne)

LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS

(Médaille d'or 1869)

EX-INTERNE DES HOPITAUX, MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES





PARIS

TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

(Rue d'Enghien, 20)

1870

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATEURS

MM. BUSSY, directeur.
BERTHELOT, professeur titulaire.
CHEVALLIER, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
LECANU	Pharmacie.
CHEVALLIER	id.
CHATIN	Botanique.
MILNE-EDWARDS	Zoologie.
BOUIS	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des Médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. WURTZ
GAVARRET.

AGRÉGÉS

MM. L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BAUDRIMONT.
BOURGOIN.

MM. JUNGFLEISCH.
LE ROUX.
MARCHAND.

Nota. — L'école ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

A LA MÉMOIRE DE MON EXCELLENT PÈRE

A MA MÈRE

TÉMOIGNAGE DE MA VIVE AFFECTION

A MA SOEUR

A MON BEAU-FRÈRE CHARLES DOLLEZ

DOCTEUR EN MÉDECINE

TÉMOIGNAGE DE MON SINCÈRE ATTACHEMENT



A M. GOSSELET

PHARMACIEN, ANCIEN MEMBRE DU JURY MÉDICAL DU DÉPARTEMENT DU NORD

Je suis heureux, cher Monsieur, de vous exprimer en cette occasion ma vive reconnaissance pour l'intérêt que vous m'avez témoigné.

A M. BAUDRIMONT

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Pharmacien en chef de l'hôpital Sainte-Eugénie

Recevez, cher Maître, mes sincères remerciements pour les savantes leçons et les bons conseils que vous m'avez donnés.

A M. BUIGNET

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Membre de l'Académie de Médecine

Chevalier de la Légion d'honneur.

A MES ANCIENS COLLÈGUES ET AMIS DE SAINTE-EUGÉNIE

PRÉPARATIONS

Poudre de Scammonée.
Résine de Scammonée.
Teinture de Scammonée.
Poudre de Turbith.
Résine de Turbith.

Bromure de Potassium.
Iodure de Potassium.
Iodure de Plomb.
Protoiodure de Mercure.
Teinture d'Iode.

DU BROMURE DE POTASSIUM



Le bromure de potassium a été introduit dans la pratique médicale par le docteur Willams qui, en 1836, crut lui reconnaître une efficacité réelle contre certaines affections du foie. Bientôt il tomba dans l'oubli, et ce n'est que dans ces dernières années qu'on en a repris l'usage en France et en Angleterre. Depuis lors, son importance n'a fait que croître. Son emploi pour combattre une foule d'affections nerveuses, les résultats merveilleux qu'il a fournis dans le traitement de l'épilepsie, son action sédative puissante et son innocuité, même à une assez haute dose, en ont fait actuellement un des principaux agents de la thérapeutique, un des plus utiles.

Mais l'inégalité de sa composition a souvent amené une diversité d'action ; ses propriétés remarquables sont modifiées, annihilées, et même l'emploi du sel peut causer certaines perturbations, suivant les impuretés qu'il renferme.

Il y a donc nécessité d'avoir ce médicament absolument pur, et, au moment où la pratique médicale réclame cette condition, il nous a paru intéressant de présenter une étude chimique et pharmaceutique du bromure de potassium.

PROPRIÉTÉS

Le bromure de potassium est un sel blanc, cristallisant comme le chlorure de potassium, en cubes ou en prismes rectangulaires. Ses cristaux décrépitent quand on les chauffe et entrent ensuite en fusion sans se décomposer ; ils ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

Il est très-soluble dans l'eau, mais peu dans l'alcool. Sa saveur est salée avec un arrière goût amer et désagréable.

Sa formule en équivalents est KBr et représente en centièmes 32,84 de potassium unis à 76,16 de brome.

Le bromure de potassium offre les caractères généraux des bromures. Certaines propriétés chimiques ne sont possédées que par lui et les autres bromures alcalins; quelques-unes lui sont particulières.

Le chlore en agissant sur lui chasse le brome et se combine au potassium. Cette réaction est surtout facile en présence de l'eau. Quelques gouttes d'eau chlorée mettent en liberté le brome que l'on peut recueillir au moyen de l'éther, ou du chloroforme, ou du sulfure de carbone auquel il communique une couleur variant du jaune au rouge suivant les quantités. Un excès de chlore fait disparaître la couleur.

Le brome mis en liberté par le chlore peut être encore caractérisé par l'empois d'amidon qui prend une coloration jaune tirant sur le rouge orangé.

Le brome en se combinant avec le bromure de potassium peut donner deux composés représentés par les formules KBr^2, KBr^3. Ces composés sont de couleur brune, peu stables et dégagent du brome sous les influences les plus faibles.

L'acide sulfurique décompose le bromure de potassium ; mais au lieu de fournir comme avec le chlorure l'acide hydrogéné correspondant exclusivement, il donne de l'acide bromhydrique, du brome et de l'acide sulfureux, ces deux derniers produits dérivant d'une action secondaire...

L'acide nitrique concentré dégage également de l'acide bromhydrique, puis, réagissant partiellement sur lui, met en liberté du brome en se réduisant lui-même à l'état d'acide hypoazotique.

Sous son influence, la dissolution de bromure ne subit pas de modification sensible à froid.

L'acide chlorhydrique, en agissant sur le bromure de potassium, donne du chlorure et de l'acide bromhydrique. Si le sel renferme du bromate, il se sépare du brome libre qui colore en jaune ou en brun la liqueur sur laquelle on opère.

Avec le nitrate d'argent, la dissolution du bromure donne un précipité blanc jaunâtre de bromure d'argent qui se caractérise ainsi : il est insoluble dans l'acide nitrique ~~étendu~~, soluble dans l'ammoniaque, moins cependant que le chlorure d'argent ; comme ce dernier, il noircit sous l'influence de la lumière, mais un peu plus lentement ; lorsqu'on l'agite, il forme des flocons caillebottés qui ressemblent à ceux que donne le chlorure d'argent dans les mêmes circonstances. Il s'en distingue aussi en ce que sa couleur tire sur le jaune. Ce bromure d'argent, sous l'influence de l'eau de chlore con-

centrée ou du gaz chlore à une température élevée, est transformé en chlorure et le brome devient libre.

Si le chlorure d'argent est mis en présence d'une dissolution de bromure de potassium, il s'opère pour un excès de bromure une décomposition complète et tout le chlorure d'argent est transformé au bout de quelque temps en bromure d'argent.

Dans une dissolution de bromure de potassium, le nitrate de protoxyde de mercure produit un précipité de protobromure de mercure qui est de couleur blanche tirant un peu sur le jaunâtre, insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais soluble dans l'eau de chlore en produisant une liqueur jaune rougeâtre.

Le nitrate de plomb donne un précipité blanc, soluble dans une grande quantité d'eau, moins cependant que le chlorure de plomb. L'ammoniaque produit dans cette dissolution un précipité.

La solution de chlorure d'or produit dans la solution légèrement acidulée de bromure de potassium une coloration variant du rouge orange foncé au jaune paille suivant la proportion de bromure en présence, mais il faut qu'il y ait absence d'iodure. M. Bill a utilisé cette propriété pour la recherche des bromures alcalins et décèle ainsi un centigramme de ces sels dissous dans un litre d'eau.

En présence d'une dissolution de bichlorure de platine, seul de tous les bromures, le bromure de potassium donne une réaction. Il se forme un précipité jaune de chlorure double de potassium et de platine dû à l'élément électro-positif du sel.

Une dissolution de protochlorure de palladium ne produit rien avec le bromure même par un contact prolongé ou par l'action de la chaleur; le nitrate de protoxyde du même métal donne un précipité rouge brun de bromure de palladium. Si la proportion du bromure

dissous est très-faible, le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps et se dépose en partie sur les parois du vase. Ce n'est que pour de très-faibles traces de bromure qu'il ne se produit rien, même par un contact prolongé. Le bromure de palladium est très-soluble dans les dissolutions de chlorure ; tel est le motif pour lequel le protochlorure de palladium ne fournit pas de précipité.

Si l'on ajoute une dissolution de sulfate de cuivre à une dissolution un peu concentrée de bromure potassique, puis, sans agiter, une quantité assez considérable d'acide sulfurique concentré, il se forme un abondant précipité noir soluble dans l'eau qui est constitué par du bromure de cuivre anhydre.

Si sur du bromure pulvérisé avec du chromate ou du bichromate de potasse on verse de l'acide sulfurique fumant et si l'on chauffe modérément, il passe à la distillation une liqueur rouge de sang formée de brome pur qui, traité par un excès d'ammoniaque ou par une dissolution d'acide sulfureux, donne une liqueur incolore qui ne contient que du bromhydrate d'ammoniaque dans le premier cas. S'il y avait la moindre trace de chlorure, il se formerait de l'acide chlorochromique qui, au contact de l'alcali, formerait du chromate d'ammoniaque et colorerait la solution en jaune, ou au contact de l'acide sulfureux prendrait une teinte verte.

Un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse réagit sur le bromure et donne un dégagement de brome. C'est ainsi qu'on prépare ce métalloïde dans les laboratoires.

Au chalumeau, le bromure de potassium se comporte comme tous les autres bromures.

Si on en ajoute à une perle de phosphore contenant du bioxyde de cuivre en dissolution, il donne à la flamme une coloration bleue

comme cela arrive pour les chlorures dans les mêmes circonstances : seulement la coloration de la flamme produite par le bromure tire plus sur le verdâtre, spécialement sur les bords.

Le bromure de potassium peut se combiner avec le bromate de potasse. En abandonnant à elle-même une dissolution de ces deux sels telle qu'elle se produit quand on met du brome en contact avec une dissolution de potasse caustique, il se forme une cristallisation en aiguilles entremêlées de cristaux de bromate de potasse. Les aiguilles sont le plus souvent très déliées et se prêtent très difficilement à une détermination cristallographique. Elles sont composées d'après la formule

$$2\,KBr + 3\,KO\ BrO^5 + nHO.$$

Cette combinaison double se décompose au contact de l'eau et de l'alcool; le bromate, moins soluble, se sépare. Aussi pour la faire cristalliser une seconde fois, l'auteur la fait redissoudre dans son eau mère. (Fritzsche.)

En 1851, M. Besnou (1) a étudié les réactions que présentent le chlorure, le bromure et l'iodure potassiques avec différents sels tels que azotate, sulfate, phosphate, chlorhydrate et carbonate d'ammoniaque, sulfate de soude, sulfate de magnésie, azotate de chaux, chlorure de calcium, azotate de potasse.

Il a pris chacun des trois sels haloïdes mélangé avec un des différents corps précédents dans trois conditions différentes : 1° broyé à l'air libre ; 2° en solution concentrée à chaud ; 3° chauffé dans un tube à la lampe à alcool. Tandis que l'iodure présentait des réactions nombreuses, le bromure n'éprouvait aucune décomposition dans les

(1) Journal de Pharmacie.

deux premiers cas; dans le troisième, il donnait un léger dégagement de brome avec l'azotate d'ammoniaque et l'azotate de chaux, un dégagement d'acide bromhydrique avec le phosphate d'ammoniaque et le sulfate de magnésie.

ÉTAT NATUREL

Le bromure de potassium est peu répandu dans la nature. Il existe, mais en minime quantité, dans l'eau de la mer, dans les eaux mères des salines et dans une foule d'eaux minérales qui s'en rapprochent, conjointement avec les bromures de sodium et de magnésium et les iodures alcalins. On en trouve dans les eaux chlorurées de Balaruc, de Bourbon-l'Archambault, de Bourbonne-les-Bains, de Hombourg, de Kreusnach, Nauheim, Niederbronn, Salins, Soden, dans les eaux alcalines de Contrexéville, Cusset, Royat. (Gubler.)

L'eau du lac Asphaltite en présente de notables proportions.

PRÉPARATION

Il existe différents modes de préparation de ce sel. Trois sont surtout employés; nous les examinerons en commençant par celui du Codex.

Comme le second, il repose sur les mêmes principes que les procédés de fabrication de l'iodure de potassium.

I. — Il consiste à faire agir le brome sur la potasse. On fait dissoudre la potasse caustique dans environ quinze fois son poids d'eau et on place la solution dans un vase étroit et allongé où l'on fait arriver le brome peu à peu dans les couches inférieures à l'aide d'un entonnoir très effilé. On mélange les deux liquides en agitant lé-

gèrement la masse. On continue à ajouter le brome jusqu'à ce que la liqueur reste faiblement colorée en jaune et on évapore à siccité dans une capsule de porcelaine. Le résidu de l'évaporation placé dans un creuset de platine est fondu, et la fusion est maintenue pendant quelques minutes à la température du rouge obscur. On redissout dans l'eau distillée la masse saline qui, par évaporation et refroidissement donne du bromure de potassium cristallisé en cubes.

Dans cette opération, le brome, en agissant sur la potasse caustique, fournit du bromure de potassium et du bromate de potasse.

$$6\ KO + 6\ Br = 5\ KBr + KO\ BrO^5.$$

Par la calcination, le bromate se trouve tranformé en bromure et l'oxygène se dégage.

Ce procédé est assez difficile à cause de la fusion ignée que l'on fait subir à la masse et présente des chances de perte.

On peut encore, comme dans la préparation de l'iodure, calciner la masse avec du charbon pour détruire le bromate.

II. — Dans le second procédé, on forme du bromure de fer que l'on transforme en bromure alcalin par le carbonate de potasse.

Pour le bromure de fer on prend :

Brome	63 parties.
Limaille de fer.	50 parties.

La limaille de fer est déposée dans un matras avec une quantité d'eau suffisante et l'on ajoute le brome par petites parties en ayant soin d'agiter chaque fois. La réaction s'opère bien à froid, et lorsque la liqueur est devenue d'un vert pâle on la filtre.

Elle est alors décomposée par une solution de carbonate de potasse (carbonate 75 p. 100, eau Q. S.). Afin d'éviter d'en mettre un excès,

on ajoute cette dissolution peu à peu et on essaie de temps en temps une petite quantité de liqueur filtrée. Quand une addition légère de carbonate n'y produit plus de précipité, on arrête de verser la solution alcaline.

On porte alors à l'ébullition afin que le carbonate et l'oxyde de fer formés prennent plus d'agrégation, on filtre, on lave le précipité et la liqueur est évaporée jusqu'à siccité. Mais le précipité retient une certaine quantité de bromure alcalin, et de son côté la solution contient toujours des traces de fer qui rougissent les cristaux.

On peut s'en débarrasser par des cristallisations successives ou bien en donnant à la masse un léger coup de feu qui décompose le sel de fer, en reprenant par l'eau et en faisant cristalliser de nouveau.

III. — M. Casthelaz a proposé dernièrement (1) pour le bromure de sodium un procédé qui peut être appliqué à la préparation du sel de potassium.

Il repose sur la double décomposition par voie humide ou par voie sèche du bromure d'ammonium au moyen de la potasse caustique ou du carbonate de la même base. Il y a donc deux opérations distinctes à considérer :

Préparation du bromure d'ammonium. — Sa transformation en bromure de potassium.

1° Pour préparer de petites quantités de bromure d'ammonium, on dispose sous une cloche deux capsules contenant l'une du brome pur, l'autre de l'ammoniaque liquide concentrée ; des vapeurs d'am-

(1) Moniteur scientifique, 1870.

monium s'élèvent aussitôt et viennent se condenser en neige sur les parois de la cloche.

Pour de grandes quantités on peut opérer de même dans des vases en grès de grande dimension en renouvelant deux ou trois fois par jour au moyen de tubes en S le brome et l'ammoniaque et en ayant soin qu'à la fin de l'opération l'alcali soit en excès.

Mais il est préférable de traiter le brome sous l'eau par l'ammoniaque étendu, d'ajouter et de dissoudre dans le bromure d'ammonium une quantité nouvelle de brome que l'on sature également. Les liqueurs s'échauffent par la réaction vive qui s'opère ; on les laisse refroidir et on recommence l'opération aussi souvent que le permet la température de la solution de bromure d'ammonium.

M. Casthelaz dans sa fabrique fait cette première partie de l'opération dans des récipients en grès entourés d'eau et communiquant avec des touries à tubulures qui servent de vases de Woolf, et où se condensent les vapeurs de brome, d'ammoniaque ou de bromure de cette base.

On régularise la fabrication en faisant tomber le brome goutte à goutte au moyen de douilles bouchées à l'émeri, munies d'un robinet à leur partie inférieure, et on alterne les quantités de brome et d'ammoniaque qui doivent être mises en réaction.

Le bromure d'ammonium est évaporé dans une cornue de fonte munie d'un refrigérant en grès et qui communique avec des touries tubulées pour condenser les vapeurs des produits secondaires.

Les cristaux provenant de l'évaporation sont égouttés et lavés avec une dissolution saturée de bromure d'ammonium puis de nouveau égouttés, turbinés, enfin essuyés.

L'ammoniaque qui sert à la préparation doit être purifié de chlore

et des autres impuretés par une simple rectification sur un lait de chaux. Le brome du commerce contenant de l'iode, il se forme aussi de l'iodure d'ammonium qui, moins stable et plus soluble que le bromure, se trouve dans les eaux mères et dans les eaux de lavage. Celles-ci sont à leur tour traitées et purifiées.

2° Préparation du bromure de potassium.

Pour cette opération, il suffit de décomposer le bromure d'ammonium purifié par la potasse caustique ou par son carbonate, qui est préférable en raison de sa plus grande pureté, si l'on prend surtout le carbonate obtenu par décomposition du bicarbonate de potasse.

L'opération peut se faire par voie sèche en faisant réagir sur le bromure d'ammonium cristallisé la potasse caustique ou le carbonate desséché. Il est cependant préférable de traiter le bromure d'ammonium dissous par la solution alcaline. La décomposition doit être faite au moyen de la chaleur en vase clos dans une cornue communiquant avec des récipients de manière à recueillir l'ammoniaque ou son carbonate.

Le sel fixe, liquide ou desséché, constitue le bromure de potassium brut qui est ensuite purifié.

Il y a encore deux autres procédés qui sont bien rarement employés ; le premier est avantageusement remplacé par le second de ceux que nous venons de décrire ; quant à l'autre, il donne le bromure de potassium au moyen du bromure de calcium qui peut servir à la préparation des bromures alcalins.

IV. — *Procédé Buchner* (1). — Ce chimiste applique à la prépara-

(1) Journal de Pharmacie.

tion du bromure le procédé donné autrefois par M. Liebig pour l'iodure.

On forme d'abord un bromure de fer en introduisant dans un ballon :

Limaille de fer.	60 p.
Eau distillée	540 p.

et en ajoutant peu à peu, brome 90 p.

On agite jusqu'à ce que le liquide soit devenu vert pâle et ait perdu l'odeur de brome et on filtre.

On prépare une autre dissolution avec 30 grammes de brome qu'on fait dissoudre dans une snffisante quantité de lessive de potasse affaiblie et pure. Cette dissolution qui doit être incolore est versée peu à peu dans la dissolution de bromure de fer ci-dessus, puis on ajoute assez de lessive alcaline pour précipiter la majeure partie du fer. On achève la précipitation de celui-ci avec du carbonate de potasse pur. On laisse reposer pendant une heure, on filtre, on lave, on évapore et on soumet à la cristallisation.

Le précipité est de l'oxyde ferrosoferrique beaucoup plus facile à laver que le sesquioxyde. On aurait eu ce dernier si au lieu d'un tiers on avait fait dissoudre dans la lessive alcaline la moitié de la quantité de brome unie au fer. On pourrait craindre, dans ce procédé, de retrouver du bromate dans la liqueur en vertu de la réaction exprimée plus haut; il n'en est rien; le composé oxygéné du brome est entièrement décomposé par le protosel de fer.

V. — *Procédé de M. Klein.* — Il a été surtout proposé par son auteur en vue de la préparation des bromures alcalins destinés à la photographie.

On commence par former un bromure de calcium ou de baryum :

Une partie de phosphore amorphe réduite en poudre fine est mise avec 30 ou 40 parties d'eau dans une capsule placée sous la hotte et on ajoute peu à peu 12,5 parties de brome. La réaction s'opère avec dégagement de lumière et le liquide s'échauffe ; on agite et on ne remet du brome que lorsque le liquide commence à se décolorer. Il se forme de l'acide phosphorique et de l'acide bromhydrique.

Lorsque tout le brome a été employé, on chauffe au bain de sable, puis, quand la masse est décolorée, on ajoute assez d'eau bromée pour donner à la dissolution une teinte jaune. En ce moment on décanté et on neutralise au moyen d'un lait de chaux dont on peut employer un léger excès. Il en résulte un précipité de phosphate de chaux et une dissolution de bromure de calcium ; on filtre, on lave et on soumet à l'évaporation; la chaux employée en excès se carbonate dans l'intervalle, ce qui nécessite une seconde filtration après laquelle il n'y a plus qu'à évaporer au bain-marie.

Avec 16 grammes de phosphore amorphe, 200 grammes de brome et environ 75 grammes de chaux vive, on obtient 230 grammes de bromure de calcium.

Celui-ci, traité par le sulfate de potasse, donne alors, par double décomposition, du sulfate de chaux et du bromure de potassium. Ce sel doit retenir un peu de sulfate de chaux dont on peut le débarrasser en traitant la liqueur concentrée par deux fois environ son volume d'alcool.

Si au contraire on a formé un bromure de baryum, le sulfate de baryte se sépare très aisément et la liqueur n'en retient pas de traces.

IMPURETÉS. — MOYEN DE LES RECONNAITRE ET DE LES DOSER

Le bromure de potassium destiné à la pharmacie est souvent tiré du commerce qui en livre aussi d'assez grandes quantités à la photographie.

Il paraît que des divers modes de préparation que nous venons d'exposer, le second est le plus employé par les fabricants ; mais quel que soit le procédé suivi généralement, le sel ne se trouve pas pur s'il n'est soumis à d'autres opérations.

Les corps étrangers qu'il peut renfermer sont :

Le bromate de potasse, le carbonate de potasse ou la potasse, le sulfate de potasse, le chlorure et l'iodure de potassium.

Le premier provient du mode de préparation ; les trois suivants de l'alcali employé ; quant au chlorure, sa présence peut être attribuée assez souvent à la sophistication ; il n'en est pas de même de l'iodure, dont le prix plus élevé que celui du bromure fait que les fabricants n'ont aucun intérêt à le substituer au dernier.

On a prétendu, il est vrai, qu'une petite quantité de ce sel rendrait la cristallisation du bromure beaucoup plns belle ; mais il est plus probable, comme l'a fait remarquer M. Adrian, dans son excellent mémoire présenté à la société de thérapeutique, que les deux sels en question, chlorure et iodure, proviennent de l'impureté elle-même du brome.

En effet, si nous nous reportons à la préparation de ce corps, nous voyons qu'on l'obtient en traitant par un courant de chlore les eaux mères de certaines salines, dans lesquelles le brome se trouve à l'état de bromure de calcium et de magnésium, mélangé à une certaine quantité des iodures des mêmes bases.

Ces eaux sont agitées avec de l'éther qui dissout le brome mis en

liberté; mais le chlore a aussi déplacé de l'iode et en même temps s'est combiné avec le brome et avec les dernières portions d'iode pour former des chlorures bromique et iodique qui sont très-solubles dans l'éther; cette solution éthérée contient tout à la fois du brome, de l'iode et du chlorure de brome.

Les opérations qui suivent n'amènent pas la séparation des trois corps, de sorte que l'on arrive finalement à avoir un brome impur. Traité par la potasse, qui renferme souvent elle-même du chlorure et du sulfate, il donnera du bromure uni à une certaine proportion de chlorure, d'iodure et de sulfate.

Ces corps qui viennent souiller le produit ont certainement des influences différentes et de tous l'iodure est celui qui est le plus à redouter. En admettant encore que les autres n'en aient pas de nuisible, ils ajoutent leur action et modifient toujours la quantité de bromure ingérée, chose d'autant plus regrettable que cet agent est souvent administré à doses très-élevées.

Il est donc nécessaire de reconnaître la présence des impuretés et même de les doser.

Ce sont ces modes d'investigation et de dosage que nous allons maintenant exposer.

Bromate. — Ce corps devrait se rencontrer fort rarement, étant détruit par la calcination, mais en opérant sur des masses considérables, il est difficile que son élimination soit complète.

Quelque minime que soit la dose de ce sel, il y a néanmoins à craindre un effet nuisible puisque l'on voit des quantités très-faibles d'iodate modifier d'une façon fâcheuse les propriétés de l'iodure de potassium.

Et, en effet, la décomposition du bromate par les acides donnant

naissance à du brome libre, il se peut que cette transformation s'opère sous l'influence du suc gastrique et produise un vive irritation des muqueuses stomacales.

La présence du bromate dans le bromure serait vite accusée comme nous l'avons expliqué précédemment par la coloration jaune que prendrait la solution du sel en y versant quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Si la teinte était peu sensible, on agiterait la liqueur avec une petite quantité d'éther qui présenterait la couleur caractéristique.

Si par hasard le bromate se trouvait en assez grande quantité, pour le doser, il faudrait nécessairement le séparer d'abord du bromure au moyen du carbonate d'argent. Ce dernier précipite le bromure avec le chlorure et l'iodure s'ils existent.

Dans la liqueur il reste le bromate et le carbonate alcalin. Elle est traitée par l'azotate d'argent et le précipité qui en résulte par de l'acide azotique étendu qui n'a d'action que sur le carbonate d'argent. Le bromate d'argent reste alors seul.

Carbonate de potasse. — Ce sel se reconnaît facilement par le précipité blanc de carbonate de chaux que donne la solution de bromure carbonatée quand on l'additionne de nitrate de chaux et par l'effervescence qu'elle produit au contact d'un acide, l'acide chlorhydrique par exemple.

Si on remarque que le dégagement de gaz acide carbonique est assez fort, ou si on remarque que le nitrate de baryte ou de chaux détermine un précipité abondant soluble avec effervescence dans l'acide nitrique, on procède à un essai alcalimétrique et on s'assure que la quantité de carbonate ne s'élève pas au-dessus de 1 0/0

C'est là la proportion tolérée comme pour l'iodure, car il est bien

rare d'avoir ces sels rigoureusement purs de carbonate alcalin qui du reste dans ces limites ne peut modifier en aucune façon leurs propriétés.

Un inconvénient apparaît seulement quand dans une préparation magistrale liquide un tel bromure est associé à un protosel de fer; il se précipite du carbonate de fer.

Sulfate de potasse. — Il provient presque toujours de l'alcali employé, et rarement d'une falsification. Sa présence est accusée par le précipité que donne la solution du sel par l'addition de chlorure de baryum, précipité insoluble dans les acides. Si le trouble est assez fort, on dose le sulfate par les moyens ordinaires à l'état de sulfate de baryte. Quand le bromure contient en même temps du carbonate alcalin, il faut opérer sur une solution additionnée d'acide chlorydrique.

Iodiure. — Ce sel constitue comme nous l'avons dit l'impureté la plus redoutable. On n'en trouve le plus souvent que de petites quantités, mais les phénomènes d'iodisme constatés à la suite de l'administration du bromure de potassium, la difficulté avec laquelle il est parfois toléré par certains malades ont été mis sur son compte; on prétend même que des quantités excessivement faibles, infinitésimales d'iodure, peuvent produire ces perturbations et annihiler les facultés curatives du bromure. Il faudra donc en constater la présence par les procédés les plus sensibles que nous allons passer en revue.

Quelques-uns reposent sur la mise en liberté de l'iode et la belle coloration caractéristique qu'il donne en se dissolvant dans le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine.

Ainsi une petite quantité de la solution du sel est mise dans un

tube à essai, on lui ajoute son volume d'un des liquides précités et quelques gouttes d'eau de chlore ou d'eau bromée étendue. On agite ; par le repos les deux liquides se séparent et l'on voit le sulfure de carbone ou le chloroforme se colorer en violet si le sel renferme de l'iodure. La benzine donne avec l'iode une coloration rouge vif d'autant plus foncée qu'il y a davantage de ce métalloïde

De ces trois liquides pour la sensibilité de la réaction, le sulfure de carbone est préférable au chloroforme et la benzine l'est aux deux autres. En effet d'après M. Moride elle permet de constater un milligramme d'iode dans quatre litres d'eau.

Dans la réaction précédente, on peut se servir avons-nous dit, d'eau de chlore ou d'eau de brome, mais il faut prendre garde d'en mettre un excès, surtout s'il n'y a qu'une minime quantité d'iodure. Il se forme du bromure d'iode, puis de l'acide bromhydrique et de l'acide iodique; le liquide réactif ne prend plus alors sa coloration caractéristique. On emploie de préférence l'eau bromée. L'expérience suivante montre avec quel ménagement il faut opérer et comment on peut remédier en partie à l'inconvénient signalé.

Si à une solution de bromure de potassium additionnée de $\frac{1}{1000}$ d'iodure et d'un peu de sulfure de carbone par exemple, on ajoute goutte à goutte en agitant de l'eau bromée étendue, on voit d'abord le sulfure de carbone se colorer en violet, puis se décolorer par une nouvelle addition, enfin se colorer en jaune par une addition plus forte.

A ce moment le liquide décanté et traité par l'acide sulfureux étendu goutte à goutte colore de nouveau en violet le sulfure de carbone ajouté.

Il résulte de là que si l'addition d'un peu d'eau bromée à la solu-

tion d'un bromure suspect ne communique pas au chloroforme, où au sulfure de carbone la coloration révélatrice, cela peut tenir à un excès de brome et il faut ajouter de l'acide sulfureux étendu pour voir si cette addition ne fera pas apparaître le phénomène.

Si le bromure renfermait du carbonate alcalin, ce qui arrive fréquemment, il serait nécessaire de neutraliser la solution avec une solution faible d'acide citrique, afin que les premières portions d'eau bromée ne soient pas saturées par l'alcali.

Au lieu de mettre l'iode en liberté par le chlore ou le brome, M. Falières indique l'acide iodique.

D'après lui on dissout dans un tube d'essai, un gramme de bromure dans cinq ou six centimètres cubes d'eau distillée, on ajoute quatre à cinq centimètres cubes de benzine incolore et on projette dans le mélange qu'on agite vivement quelques centigrammes d'acide iodique, s'il n'y a que des traces d'iodure la benzine est à peine colorée en rose tendre. La mise à nu de l'iode à lieu en vertu de la réaction.

$$5\,IK + 6\,IO^5 = 5\,(KOIO^5) + 6\,I$$

D'autres procédés sont basés sur la belle coloration bleue que donne l'iode au contact de l'amidon.

Lassaigne qui en 1842 constatait sa présence dans tous les bromures du commerce se servait du procédé suivant :

A la solution de bromure à examiner on ajoute quelques gouttes de solution de chlore faible et on y plonge un papier blanc amidonné ou recouvert d'une couche de colle d'amidon. Ce papier, s'il y a de l'iode, se colore en violet ou en bleu indigo faible, coloration dépendant de la proportion d'iode mise en liberté, mais il peut arriver que

la quantité de chlore étant trop forte produise la réaction dont il a été parlé plus haut; l'iodure bleu d'amidon ne se forme point. Si alors on ajoute une quantité de solution de chlore assez grande pour que tout le bromure alcalin soit décomposé, le papier plongé ne se colore certainement plus. Cependant lorsqu'il est retiré de la liqueur et exposé à l'air la partie mouillée prend une teinte rougeâtre après une ou deux minutes, tourne au violet et passe ensuite au bleu; la même réaction se manifeste, mais après un temps plus long en laissant le papier amidonné en macération dans la liqueur.

Cet effet serait dû, d'après Lassaigne à la décomposition du bromure d'iode par la matière organique du papier.

Quand la solution du sel contient une quantité excessivement petite d'iodure, il est difficile, après avoir ajouté de l'eau amidonnée, de produire la coloration bleue par l'action de l'eau de chlore dont le moindre excès détruit cette coloration. On peut cependant la faire reparaître en ajoutant comme l'a recommandé O. Henry un peu d'acide sulfurique étendu et un petit morceau de zinc, de manière à déterminer un faible dégagement d'hydrogène.

M. Alfraise a donné un procédé où l'iode est mis à nu par le chlore sans que l'on ait à craindre un excès de ce dernier. On compose d'abord le réactif de cette façon.

On prend 100 grammes d'eau, 1 gramme d'amidon, 1 gramme d'azotite de potasse et l'on fait bouillir pendant cinq minutes, après refroidissement on met la liqueur dans un flacon où elle peut être conservée assez longtemps.

Pour les expériences on en met dans un petit flacon 10 grammes environ, on y ajoute une goutte d'acide chlorydrique et on agite. H C L déplace l'acide nitreux et les deux acides en présence déga-

gent du chlore et de l'acide chloronitreux que l'on reconnaît à son odeur. Le réactif ainsi préparé ne conserve pas longtemps ses propriétés quoi qu'en dise son auteur. Il est bon de le renouveler très-souvent.

Pour la recherche de l'iodure : on prend un petit cristal de bromure; on le place au fond d'une capsule blanche de porcelaine et on y verse une goutte de réactif. Si le tout reste incolore il n'y a pas d'iode, mais s'il y en a la moindre trace le cristal devient immédiatement bleu foncé.

Il faut éviter d'ajouter un excès même très-petit d'acide dans le réactif parce que ce dernier fait disparaître la coloration bleue lorsqu'elle n'est due qu'à des traces d'iode tandis qu'elle se conserve plusieurs heures avec un réactif convenablement préparé.

L'essai réussit mieux aussi en versant le réactif sur le cristal que *si on le dissolvait* dans l'eau auparavant.

M. Grange a proposé pour reconnaître l'iode en présence des bromures l'acide hypoazotique. Quelques bulles de ce gaz sans mélange d'acide azotique décomposent l'iodure, et l'amidon ou le *chloroforme* décèlent aussitôt l'iode.

Je me suis servi avantageusement du procédé de M. Bouis qui permet de constater des traces excessivement faibles d'iode. La sensibilité en est telle que son auteur a pu trouver ce métalloïde dans les cendres de Crucifères.

Pour opérer, la solution du sel étant mise dans un tube à essai, on l'additionne de quelques gouttes de perchlorure de fer et on acidifie légèrement la liqueur. On dépose à l'orifice du tube un morceau de pain azyme mouillé et on chauffe modérément.

Pour la moindre trace d'iode le pain azyme se colore en bleu. Si la température s'est élevée un peu trop haut, la coloration n'apparaît qu'après le refroidissement. La disparition momentanée de la teinte est due au phénomène de décoloration de l'iodure d'amidon vers 64°.

Dans cet essai on n'a pas à craindre les effets nuisibles d'un excès de chlore, car le perchlorure n'en cède que la quantité nécessaire *pour décomposer* l'iodure et ne réagit point sur le bromure.

On peut encore dans la recherche qui nous occupe se servir du chlorure de palladium qui, ainsi que nous l'avons vu dans la première partie de ce travail, n'a pas d'action sur le bromure.

A ce sujet M. Lassaigne comparant la sensibilité du chloroforme et de l'amidon et trouvant que le premier peut faire reconnaître moins d'un cent millième d'iode libre et le second un quatre cent-millième constate que la supériorité revient encore au chlorure de palladium. Ainsi un deux millionième d'iodure potassique dans une masse d'eau équivalente à 2,000 grammes est décelée par la teinte brunâtre que prend l'eau sur laquelle on opère. Après vingt-quatre heures de repos on peut recueillir cet iodure quoi qu'en petite quantité.

M. Personne a indiqué autrefois pour rechercher le bromure dans l'iodure, un procédé qui peut être appliqué dans le cas actuel, car il permet de caractériser et même de doser les deux corps.

On dissout à froid le sel privé de carbonate, on y ajoute un excès de sulfate de cuivre en solution, puis on sature par l'acide sulfureux. Aussitôt que ce dernier est en excès, tout l'iode est précipité à l'état de protoiodure de cuivre tandis que le bromure reste indécomposé. On sépare par le filtre l'iodure cuivreux que l'on pèse après l'avoir

lavé et séché. Pour doser le bromure restant dans la liqueur filtrée, il faut réunir à celle-ci les eaux de lavage, y ajouter une nouvelle quantité de sulfate de cuivre et d'acide sulfureux et porter le mélange à l'ébullition. Alors tout le bromure est décomposé à son tour et le brome précipité à l'état de protobromure de cuivre, est dosé comme le premier.

Si le bromure renferme du chlorure, on ne peut effectuer ce dernier dosage, car le précipité est alors constitué par du bromure et du chlorure cuivreux.

Le dosage de l'iodure dans le bromure, peut se faire au moyen de protochlorure de palladium ou mieux avec le nitrate de protoxyde du palladium en présence d'un excès de chlorure alcalin.

On opère sur un sel débarrassé de carbonate.

Le précipité est desséché au-dessous de 80 degrés, ou dans le vide, ou mieux encore, il est calciné dans une capsule de porcelaine et du poids du palladium restant, on déduit celui de l'iodure.

Comme méthode volumétrique, il y a celle de Dupré, dans laquelle on se sert d'eau chlorée ou d'eau bromée titrée et de sulfure de carbone.

La limite de l'opération est indiquée par une coloration particulière ou une décoloration, phénomènes qui correspondent aux composés IBr ou IBr^5, dus à des réactions secondaires.

J'ai pensé les éviter en fractionnant l'opération, c'est-à-dire en enlevant l'iode à mesure qu'il est déplacé. Pour opérer, je verse dans la solution d'un poids déterminé de sel, 1 gramme par exemple, de la benzine purifiée et quelques gouttes d'eau bromée au moyen d'une burette. J'agite et après que le repos a amené la séparation bien nette des deux liquides, j'enlève la benzine au moyen d'une pipette. Je répète

l'opération jusqu'à cessation de coloration. On est averti facilement de l'approche de ce moment, en faisant en sorte d'employer toujours les mêmes quantités de benzine et d'eau bromée.

Je titre mon eau bromée à peu près au millième, au moyen d'une solution renfermant du bromure et une petite quantité déterminée d'iodure de potassium.

Pour vérifier l'exactitude du procédé, j'ai pris des quantités de cette dernière liqueur augmentant progressivement et les nombres de divisions de liqueur titrée que j'ai dû employer, croissaient dans le même rapport.

Cependant quelquefois j'ai eu beaucoup de peine à séparer les dernières portions d'iode, lorsque l'iodure se trouvait en très-faible proportion.

Aussi je donne ce procédé avec une certaine réserve en proposant de l'étudier encore.

Chlorure. — Le chlorure de potassium peut se rencontrer en assez grande quantité dans le bromure. Sa valeur vénale étant insignifiante, ses caractères chimiques ayant une grande similitude avec ceux du bromure, la fraude devient très-facile. Jusqu'alors on n'a pas reconnu, à ce mélange, des propriétés aussi fâcheuses qu'au bromure renfermant de l'iodure, mais le chlorure diminuant par sa présence la quantité de bromure ingérée, on pourrait au moins lui rapporter l'inégalité observée dans l'action sédative du sel sur le système nerveux.

Pour reconnaître le mélange on a proposé, comme moyen rapide, un procédé fondé sur la différence de solubilité du chlorure et du bromure d'argent dans l'ammoniaque, mais ce sont là des caractères sans précision qui ne suffisent pas et il faut recourir à un autre mode

d'opérer basé sur la réaction différente que présentent le chlorure et le bromure de potassium au contact de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, réaction que nous avons expliquée au début de ce travail.

Pour faire l'expérience, on mêle une certaine quantité de bromure pulvérisé avec un excès de bichromate de potasse également pulvérisé et on jette le mélange, par la tubulure, dans une petite cornue à laquelle on a adopté un récipient contenant une quantité suffisante d'ammoniaque liquide. On verse ensuite par la tubulure un excès d'acide sulfurique fumant et on chauffe.

La seule précaution à prendre, est d'avoir soin qu'il y ait un excès d'ammoniaque dans le récipient et on peut opérer sur de petites quantités. Il n'est même pas prudent d'en employer de grandes, parce que une vive effervescence pourrait entraîner l'ascension du contenu de la cornue.

Ce procédé est dû à M. Rose (1).

Ce chimiste rapporte qu'en n'employant que $0^{gr},12$ de bromure renfermant $\frac{1}{50}$ de chlorure, il a obtenu des indices d'acide chromique dans l'ammoniaque, indices cependant si faibles qu'il a dû, pour acquérir la certitude, évaporer la solution ammoniacale à siccité et exposer à la flamme du chalumeau sur du charbon et avec du phosphate le résidu chauffé au rouge.

Mais en employant une plus grande quantité de sel, on obtient une solution ammoniacale jaunâtre quand bien même il contiendrait une proportion plus faible de chlorure.

M. Rose avait espéré faire de cette opération un procédé d'analyse

(1) Journal de Pharmacie, 1837.

quantitative relativement au chlorure, en transformant tout le chlore en acide chlorochromique au moyen d'un grand excès de bichromate de potasse et d'acide sulfurique et en dosant le chlore par le chrome; mais dans plusieurs expériences conduites avec une égale exactitude, il obtint des quantités si différentes, qu'il vit l'impossibilité d'arriver à un bon résultat.

A ce mode d'opérer pour la recherche du chlorure dans le bromure indiqué par M. Rose en 1837, on a proposé une légère modification.

Dans la crainte que les vapeurs de l'ammoniaque du récipient ne passent dans la cornue, on reçoit les produits de la distillation dans l'eau pure et on les traite ensuite par l'alcali.

M. Baudrimont, professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie de Paris, a indiqué un autre procédé qui permet d'une manière bien simple de reconnaître le chlorure mélangé au bromure et de le doser en même temps (1).

Comme première précaution, il faut éliminer l'iodure qui pourrait contenir le sel, au moyen de l'eau bromée comme nous le verrons plus loin et après l'avoir fait cristalliser, après l'avoir pulvérisé finement et desséché par une calcination ménagée, on procède au dosage :

Le procédé repose sur ce principe : qu'un poids donné de chlorure de potassium absorbe une bien plus forte proportion d'une solution titrée d'azotate d'argent que le même poids de bromure de potassium.

En effet, 1 gramme de ce sel exige 1 gr. 428 cent. d'azotate d'ar-

(1) Journal de Pharmacie, 1868.

gent pour sa complète précipitation à l'état de bromure d'argent, tandis que 1 gramme de chlorure de potassium, exigerait 2 gr. 268 c. du même azotate pour passer entièrement à l'état de chlorure d'argent.

Pour faire l'essai, on prépare préalablement une liqueur titrée d'azotate d'argent en dissolvant dans un litre d'eau distillée, 10 gr. de ce sel pur et sec. Chaque dixième de centimètre cube d'une pareille solution, correspond à 1 milligramme d'azotate d'argent.

D'autre part on dissout 1 gr. de bromure débarrassé de son iode dans 100 cent. d'eau distillée. 10 cent. cubes de cette liqueur représentant 10 centigrammes de bromure prendraient s'il était pur 14 cent. 2 de la solution titrée de sel argentique c'est-à-dire 142 divisions de la burette chlorométrique.

Le chlorure de potassium en exigerait deux cent vingt-sept divisions.

On met donc 10 cent. cubes de la solution de bromure dans un flacon à large ouverture; on y ajoute 50 c. cubes d'eau distillée puis on y verse peu à peu la liqueur titrée d'azotate d'argent à l'aide d'une burette graduée en prenant le soin d'agiter souvent et vigoureusement le flacon après l'avoir bouché. Le liquide ne s'éclaircit bien par l'agitation que vers le moment où l'on touche au terme de la saturation par le sel d'argent. Une fois le dépôt formé, et la liqueur devenue limpide, on y ajoute une ou deux gouttes de la liqueur argentique pour achever sa précipitation, si elle n'est pas complète, et on continue ainsi jusqu'à ce qu'elle le soit.

On répète deux ou trois fois cet essai pour avoir une bonne moyenne. On peut du reste rendre très-sensible la limite de la saturation en ajoutant quelques gouttes de chromate de potasse dis-

sous à la solution de bromure mis en essai : l'azotate d'argent qu'on y verse ensuite, précipitant le brome et le chlore avant tout, fait naître en dernier lieu un précipité rouge et caractéristique de chromate d'argent qui indique la fin de l'opération.

Le bromure de potassiun sera d'autant plus chargé de chlorure que le nombre des divisions de sel argentique employé dépassera davantage cent quarante-deux divisions.

On en usera :

150 divis. et 1/2 pour un sel renfermant		1/10 de son poids de chlorure.	
159 divis. —	—	2/10	—
167 divis. et 1/2	—	3/10	—
176 divis. —	—	4/10	—

ou en résumé le nombre de divisions excède 142 d'une quantité qui est un multiple de 8, 5 par 1, 2, 3, 4, 5, suivant que le sel renferme 1, 2, 3, 4, 5 dixièmes de chlorure.

M. Baudrimont a appliqué ce mode de dosage indirect à la reconnaissance de l'état de pureté d'un certain nombre de sels précipitantpar l'azotate d'argent, tels que iodure, cyanure, arséniate. etc.

M. Falière de Libourne (1) a indiqué pour doser le chlorure dans le bromure, un procédé analogue au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent qui fait elle-même le calcul et qui exprime immédiatement en centièmes les quantités des deux sels mélangés.

C'est en quelque sorte un essai d'argent par voie humide renversé.

Il repose du reste comme le précédent sur la complète précipita-

(1) Union pharm. 1869.

tion du bromure et du chlorure par le nitrate d'argent et la facilité avec laquelle le précipité se sépare du liquide.

1,427 et 2,279 sont les quantités de nitrate d'argent absorbées par 1 de bromure et 1 de chlorure pour leur transformation en sels d'argent.

Dès mélanges	de 9. p.	bromure	et 1	de chlorure.
—	de 8. p.	—	et 2	—
—	de 7. p.	—	et 3	—
—	de 6. p.	—	et 4	—

. . . .

exigent pour leur transformation des quantités de nitrate d'argent qui sont :

1,5122, 1,5974, 1,6826, 1,7678.......

Ce que du reste nous venons de voir sous une autre forme. Le poids d'azotate d'argent absorbé par un quelconque des mélanges excède 1,427 d'une quantité qui est un multiple par 1, 2, 3, 6, 9 de 0,0852 suivant que le mélange contient 1, 2, 3, 6, 9 de chlorure de potassium.

Par conséquent, il est évident, que si ayant d'abord traité 1 de bromure supposé mélangé de chlorure par 1,427 de nitrate d'argent on est obligé pour arriver à une précipitation complète d'employer 6, 10, 25, 30, cent. cubes d'une dissolution de 0,852 d'azotate d'argent dans 100 cent. cubes d'eau distillée, c'est que le bromure analysé contient, 6, 10, 25, 30 0/0 de chlorure de potassium.

Cette dissolution est dite liqueur bromométrique, et pour la pratique au lieu de faire dissoudre les 0gr 852 de nitrate d'argent dans 100 cent. cubes d'eau, on emploie seulement 50 cent. cubes de liquide pour pouvoir utiliser la burette alcalimétrique de Gay-Lussac, divisée par 1/2 cent. cubes.

Chaque division, correspond à 0,01 de chlorure dans 1 de bromure suspect.

On prépare également une seconde liqueur qu'on pourrait appeler liqueur décime par analogie, avec celle qui sert dans les essais d'argent par voie humide : Elle est ainsi faite :

Liqueur bromométrique 5 cent cubes.
Eau distillée .... 45 —

Pour faire l'expérience, on s'assure d'abord que l'échantillon de bromure ne contient que des traces d'iodure, ou de carbonate, ou de sulfate, qui ne soient pas de nature à affecter sensiblement le dosage. S'il y en avait des quantités sensibles il faudrait éliminer ces corps avant l'opération.

On pèse alors cinq grammes de bromure desséché qu'on fait dissoudre dans l'eau distillée Q. S. pour 250 cent. cubes, et on prélève au moyen de la pipette alcalimétrique, 50 cent. cubes de cette solution qu'on introduit dans un flacon à l'emeri de la contenance de 125 cent. cubes.

D'autre part on dissout 1 gr. 427 d'azotate d'argent pur et sec dans quelques grammes d'eau distillée, on verse cette dissolution dans celle du bromure, on lave à plusieurs reprises le petit mortier qui a servi à dissoudre l'azotate, on réunit toutes les eaux de lavage de manière à faire occuper au bromure d'argent produit, et au liquide qui le surnage les deux tiers du volume du flacon environ; on agite vivement et on laisse le précipité blanc jaunâtre caillebotté se rassembler.

Alors on verse avec précaution la liqueur bromométrique dans le flacon en ayant soin d'agiter fortement après chaque affusion, et de laisser le précipité se réunir.

Si le bromure est pur, 1 gr. 427 aura suffi pour la décomposition, et l'addition d'une seule goutte d'épreuve ne déterminera pas le plus léger trouble. Mais cette pureté absolue n'existe jamais dans le commerce, et M. Falières conseille de déclarer recevable un bromure dont 1 gr. après précipitation par 1 gr. 427 d'azotate d'argent, n'absorbe pas plus de trois divisions de liqueur bromométrique. Si une quatrième division détermine encore une précipitation, on poursuit l'essai, afin de déterminer dans quelle proportion a été opéré le mélange.

Supposons qu'après avoir ajouté 13 divisions de la liqueur bromométrique, et avoir observé à chaque affusion, un nuage blanc, l'addition d'un quatorzième ne produise plus de précipité. Cette dernière naturellement ne devant pas être comptée, on admettra que la moitié de la treizième seulement a servi; l'erreur ne s'élèvera pas au-delà de $\frac{1}{200}$ en disant que le bromure en question renferme 12,5 °/₀ de chlorure, et l'on peut certainement se contenter d'une pareille approximation.

Mais d'après M. Falières, on peut la pousser beaucoup plus loin en se servant de la liqueur décime.

Elle est telle qu'une seule goutte détermine dans une solution chlorurée et bromurée un trouble très-net, de sorte qu'avec elle on peut arriver au chiffre le plus exact. Pour atteindre ce but dans l'exemple que nous avons pris plus haut, on recommence l'opération de la même manière en versant seulement 12 divisions de liqueur bromométrique. On agite énergiquement, et dès que la liqueur est redevenue claire, on verse goutte par goutte la liqueur décime au moyen de la burette alcalimétrique en observant les mêmes précau-

tions que précédemment. Il est nécessaire de laisser entre chaque addition de liqueur un intervalle de cinq minutes au moins.

1/2 cent. cube, ou une division de la liqueur décime correspond à un milligramme de chlorure dans 1 gramme de mélange de chlorure et de bromure de potassium, mais comme une division se compose de 8 gouttes de liquide et que la sensibilité du réactif reste apparente avec une goutte, on peut arriver à une approximation de $\frac{1}{8}$ de milligramme. Si l'on a employé six divisions et cinq gouttes de la septième division en supprimant une sixième goutte qui ne doit pas être comptée, la quantité de chlorure dans l'exemple que nous avons pris, se trouve être 12 centièmes plus 6 millièmes, plus $\frac{5}{8}$ de millième quantité exprimée par le nombre 0,12662.

Quand le bromure contient à la fois du chlorure et du carbonate ce procédé permet encore en le modifiant un peu d'établir avec une rigueur suffisante la composition du mélange.

On détermine d'abord le titre alcalimétrique d'un échantillon desséché pendant quelques heures à la température de 110 à 120° Une division d'acide sulfurique normal correspond à 1,466 °/₀ de carbonate de potasse. D'autre part on prend 1 gramme du même bromure; on le sature au point exact de la neutralité par une suffisante quantité d'acide chlorhydrique étendu et on transforme ainsi complétement le carbonate en chlorure.

On prend alors le titre du mélange à l'aide de la liqueur bromométrique, mais le chiffre trouvé du chlorure est évidemment trop fort de la quantité de carbonate qui a été transformé en chlorure, il faudra donc calculer à combien de ce dernier sel correspond le carbonate et le retrancher de la quantité de chlorure trouvé.

1,466 de carbonate correspond à 1,583 de chlorure.

Par ces moyens de dosage indirects que nous venons de parcourir en détails et qui ont été donnés spécialement pour le bromure de potassium, on ne peut arriver à trouver les proportions exactes qu'autant que le gramme de sel employé représente un mélange exclusif de bromure et de chlorure de potassium : les autres impuretés dérangeraient les calculs, mais dans beaucoup de cas comme nous le verrons plus loin, l'alcali libre ou carbonaté, le sulfate de potasse se montrant en faibles quantités permettent à ces procédés de donner des résultats satisfaisants.

Quand cependant, il s'en trouve des quantités notables on s'en débarrasse facilement par une petite opération qui peut précéder l'élimination de l'iode s'il existe.

Il suffit de traiter la solution du sel par de l'eau de baryte, de chasser l'excès de baryte par quelques bulles d'acide carbonique, de filtrer et d'évaporer la liqueur ainsi purifiée jusqu'à pellicule cristalline. Par le repos les cristaux se déposent, et l'eau mère retient le carbonate alcalin.

On peut aussi pour doser le chlorure dans le bromure se servir des procédés généraux dont nous allons dire quelques mots :

On précipite la solution d'un poids déterminé du sel exempt d'iodure par l'azotate d'argent en excès et on acidifie la liqueur.

Le précipité lavé, filtré et séché est pesé, on soumet ensuite un poids connu de ce mélange à l'action d'un courant de chlore sec sous l'influence de la chaleur dans un tube en verre peu fusible, et offrant un renflement. Le tube est pesé avant et après l'opération. Le chlore déplace le brome et la perte de poids permet de calculer le rappor entre le chlore et le brome contenus dans le mélange. Comme con-

trôle on chauffe une deuxième fois en présence du chlore; le poids ne doit plus varier si l'opération était terminée.

On a la différence des deux pesées D. = Br-cl.

D'où $\frac{d}{Br} = 1 - \frac{cl}{Br}$ mais $\frac{cl}{Br}$ est égal au rapport des équivalents des deux corps; par conséquent :

$$\frac{d}{Br} = 1 - \frac{35,5}{80}$$

$$\text{D'où } Br = 1,795 \text{ d.}$$

La quantité du chlore est représentée par la différence entre la quantité de brome trouvée et la somme des quantités de chlore et de brome que l'on obtient en retranchant du mélange de chlorure et de bromure d'argent la quantité de ce métal contenu dans le chlorure d'argent obtenu en dernier lieu.

Br et Cl étant connus, on détermine facilement les poids de chlorure et de bromure de potassium mélangés.

Au lieu de traiter par le chlore le mélange de chlorure ou de bromure, on peut aussi le réduire en chauffant dans un courant d'hydrogène et peser l'argent métallique qui reste. Par le calcul, on parvient à trouver le rapport entre le chlore et le brome.

Dans une autre méthode, la solution du sel exempt d'iodure, est partagée en deux parties égales ; l'une d'elles est précipitée, comme ci-dessus, par un excès de nitrate d'argent, puis acidifiée. Le précipité séché est pesé; l'autre moitié est également précipitée par un excès de nitrate d'argent; le précipité est lavé par décantation puis mis à digérer avec une solution de bromure de potassium pur, qui transforme tout le chlorure d'argent en bromure; on lave, on filtre, on sèche et on pèse. La différence de poids entre les deux pesées, est encore égale à Br — Cl et l'équation se résout comme ci-dessus.

Lorsque le sel renferme de l'iodure et du chlorure et qu'on veut doser les trois corps en même temps, il faut recourir au procédé suivant :

La plupart du temps, la quantité de chlorure étant peu élevée n'empêcherait pas la précipitation du bromure par le nitrate de protoxyde de palladium. On précipite alors l'iode par le chlorure de ce métal. En agissant sur une quantité spéciale du bromure à analyser, on sépare de la dissolution filtrée le palladium au moyen de l'hydrogène sulfuré et l'excès de celui-ci par du sulfate ferrique, puis on précipite en même temps le brome et le chlore au moyen du nitrate d'argent.

Dans la combinaison argentique obtenue, on détermine le brome qui s'y trouve à l'état de bromure d'argent en transformant ce dernièr en chlorure d'argent.

Dans une seconde quantité de solution du sel, on précipite en même temps au moyen du nitrate d'argent le chlore, le brome et l'iode à l'état de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent, et, après avoir déterminé le poids de ce mélange, on en retranche les quantités d'iodure et de bromure d'argent qui correspondent aux quantités d'iode et de brome que l'on a trouvées : ce qui donne la quantité de chlorure d'argent. Avec ces poids connus, on détermine facilement la proportion des trois corps mélangés.

Voulant me rendre compte du degré de pureté des bromures de potassium du commerce, j'en ai examiné quatorze échantillons pris chez des fabricants de différentes villes.

Je puis les diviser en deux catégories, l'une de dix et l'autre de quatre.

Pour les dix premiers, j'ai trouvé les impuretés ainsi réparties :

Bromate. Je l'ai rencontré dans quatre d'entre eux et dans l'un même il était en quantité notable.

Potasse libre ou carbonatée. J'ai constaté l'alcali dans la plupart d'entre eux; dans un seul, la proportion était de 1,20 p. 100; dans les autres, elle était beaucoup moindre.

Sulfate de potasse. Sept échantillons en renfermaient; j'en ai trouvé des quantités telles que 2,4, 1,25, 1 p. 100, puis des traces insignifiantes dans les autres.

Iodure. J'ai constaté sa présence dans quatre d'entre eux; dans deux, la proportion était de 0,65, 0,50 p. 100; dans les deux autres il n'y avait que des traces très faibles.

Chlorure. Les quantités de ce sel trouvé dans tous les échantillons soumis à l'expérience ont été :

4,5 p. 100	8 p. 100	3 p. 100.
5	4	3,5
16	3,5	2
»	»	2,5

Sur ces dix échantillons, quatre seulement peuvent être acceptés pour l'usage médical si l'on admet qu'une des conditions suivantes suffit pour faire rejeter un bromure :

Trace de bromate ou d'iodure,

Proportion de sulfate ou de carbonate
s'élevant au-dessus de. . . . . . . 1 p. 100

Proportion de chlorure dépassant. . . 3,5 —

Quant aux quatre autres échantillons, ils ne renfermaient que des traces de sulfate, de carbonate et de chlorure; deux même étaient exempts de ce dernier corps.

L'année dernière, sur dix bromures analysés par M. Adrian, un

seul avait été trouvé propre à l'usage médical. Il semble que depuis, les fabricants cherchant à répondre aux exigences de la thérapeutique, se sont appliqués à livrer ce sel plus pur. Tous cependant, comme nous venons de le voir, ne sont pas irréprochables et il est nécessaire d'analyser le bromure si on le tire du commerce. Après en avoir constaté les impuretés, on le soumet aux opérations suivantes pour l'en débarrasser.

Le sulfate et le carbonate peuvent être éliminés facilement. On en précipite la plus grande partie par le bromure de baryum et on complète la précipitation par le bromure de calcium.

L'iode, comme l'a fait remarquer le premier M. Baudrimont, peut être chassé par l'eau bromée, celle-ci doit-être préférée au brome lui-même, qui est très-difficile à manier; elle en est suffisamment chargée puisque l'eau peut dissoudre jusqu'à 3 p. 100 de son poidsde brome.

Pour faire l'opération, on dissout le bromure dans une quantité, relativement très-faible, d'eau distillée, on porte à l'ébullition et on ajoute peu à peu l'eau bromée. On en met assez pour qu'il ne se dégage plus de vapeurs violettes et que la liqueur n'indique plus la présence de l'iode par les réactifs décrits plus haut. On essaie, de temps en temps, une petite quantité de liqueur dans un tube ou on touche une feuille de papier écolier avec une baguette de verre trempée dans la solution au moment de l'addition du brome. On obtient dans ce cas des traces d'iodure d'amidon.

Dès que la liqueur renferme un léger excès de brome (de cette façon, on n'a pas à craindre la formation d'un iodate), il suffit d'évaporer à sec et de calciner, on dissout ensuite le sel, et on le fait cristalliser.

Si le bromure renfermait du bromate, on le soumettrait, par petites fractions, à la calcination afin d'opérer plus sûrement la transformation.

Quant au chlorure, on peut l'enlever par des cristallisations successives, mais on peut prévenir sa formation en éliminant le chlore du brome qui doit servir à la préparation. Pour cela, on transforme le mélange en chlorure et bromure de Baryum, on traite la masse par l'alcool qui ne dissout que le bromure, et celui-ci donne alors du brome exempt de chlore quand on le distille avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse.

Un tel brome peut être traité suivant le procédé du codex par la potasse caustique exempte de chlorure et de sulfate, et le bromure qui en résulte est purifié des autres impuretés suivant les modes que nous venons d'indiquer.

M. Adrian purifie le brome du chlore et de l'iode par le procédé suivant :

On agite le brome avec de l'eau et une petite quantité d'éther. Le chlorure bromique se dissout d'abord en raison de sa plus grande solubilité dans l'éther et il se décompose dans l'eau en acide chlorhydrique et en brome. On arrive ainsi, par plusieurs lavages successifs, à opérer sa séparation complète.

Le brome est ensuite agité avec de l'empois d'amidon qui s'empare de l'iode et par la distillation on l'obtient exempt de chlore et d'iode.

RECHERCHE DU BROMURE DANS LES LIQUIDES ORGANIQUES

Les urines et la salive sont les principales voies d'élimination du bromure de potassium qui s'échappe cependant en proportions sensibles par les glandes sudorales, l'élimination est assez lente : M. Rabuteau (1) rapporte que trois semaines après avoir pris de ce sel il en a encore trouvé des quantités notables dans son urine. Ce fait il le constate chez un grand nombre d'individus.

Il est quelquefois utile de rechercher le bromure et de le doser dans l'urine. Il est nécessaire pour cela de détruire les matières organiques et on y arrive aisément par l'opération suivante :

Le liquide est évaporé à feu nu et amené à l'état de siccité. On continue l'action de la chaleur de manière à brûler la plus grande partie de la matière organique et obtenir une masse grisâtre. La calcination est considérée comme suffisante lorsque le résidu traité et épuisé par l'eau distillée chaude donne après la filtration une liqueur complétement incolore.

La reconnaissance du brome dans cette dissolution se fait au moyen du sulfure de carbone et d'eau de chlore.

Pour doser le sel on peut se servir d'une solution titrée d'hypochlorite de soude placée dans une burette ; la dissolution à examiner est acidulée par l'acide citrique ; cet acide qui n'exerce aucune action sur les bromures alcalins produit au contact de l'hypochlorite de soude du chlore naissant qui met le brome en liberté ; ce brome est enlevé par l'agitation du liquide avec une quantité suffisante de sulfure de carbone renouvelée en temps opportun.

On a ainsi constamment une liqueur incolore et il est facile de

(1) Journal de Pharmacie, 1869.

s'arrêter au moment où une goutte d'hypochlorite de soude ne donne plus de coloration appréciable au sulfure de carbone.

On peut encore opérer ce dosage par la méthode de Figuier, basée sur ce que lorsque l'on ajoute de l'eau de chlore à la dissolution d'un bromure, le brome devenant libre colore la liqueur en jaune. Si l'on chauffe alors cette liqueur, elle est complétement décolorée le brome libre étant chassé. Une nouvelle quantité d'eau de chlore produit une nouvelle coloration jaune et ce phénomène se reproduit toujours jusqu'à ce que tout le brome ait disparu; lorsqu'il en est ainsi, la liqueur refroidie reste incolore bien qu'on y ajoute de l'eau de chlore en sorte que l'on peut reconnaître facilement que l'opération est terminée.

L'eau chlorée est titrée immédiatement avant qu'on en fasse usage.

Ce dernier procédé donne des résultats plus précis que le précédent.

PROPRIÉTÉS MÉDICALES. — APPLICATIONS PHARMACEUTIQUES.

L'action du bromure de potassium sur l'économie peut se résumer ainsi :

1° Ses effets sont toujours directs c'est-à-dire dus à son conflit avec les tissus soit au point où on l'applique, soit dans toute l'économie où il est transporté par la circulation, soit enfin sur les organes d'élimination.

2° Son caractère spécifique consiste à atteindre également les propriétés des nerfs sensitifs et moteurs du cerveau et de la moelle

ainsi que celles des muscles qu'il affaiblit graduellement pour finir par les éteindre toutes successivement.

Il est employé dans une foule de cas contre les affections, irritatives et douloureuses du pharynx et de l'isthme guttural, contre l'œsophagisme, contre l'asthme et l'emphysème, contre la toux spasmodique et convulsive de certaines bronchites et de la coqueluche contre certaines palpitations cardiaques nerveuses ou symptomatiques d'une lésion organique et contre les hypérémies en général.

Il est surtout recommandé dans le traitement de la spermatorrhée et de l'épilepsie où il a donné les résultats les plus merveilleux.

Depuis peu aussi ses propriétés sédatives et hyposthénisantes l'ont fait employer avec succès pour combatre les insomnies, l'éréthysme nerveux des jeunes enfants, l'éclampsie, la chorée, le tétanos traumatique. On le donne aussi associé au colchique dans le rhumatisme articulaire aigu.

Il a été préconisé contre l'intoxication saturnine, les vomissements des phthisiques, dans l'albuminurie et dans la glycosurie.

Il est aussi employé comme fondant, et sous ce dernier rapport on peut se servir presque indifféremment des trois bromures alcalins; mais comme sédatif et anesthésique il tient le premier rang.

Quelques-uns cependant tendent à lui substituer le bromure de sodium; 1° à cause de sa saveur qui, identique à celle du sel marin, en rend l'administration simple et facile sous forme de médicament ou dans l'alimentation journalière des malades; 2° parce que sa base alcaline, la soude, qu'on retrouve dans tout notre organisme, en favorise l'absorption et en accélère l'action sur l'économie animale.

Le bromure de potassium est généralement délivré dans les offi-

cines à l'état de cristaux. On en fait quelquefois des solutions dont celle-ci peut servir de type :

Eau distillée.	300 gr.
Bromure de potassium.	20 gr.

Chaque cuillerée à bouche renferme 1 gramme de sel.

Comme on a remarqué que le bromure le plus pur pouvait occasionner, chez certaines personnes, des crampes d'estomac s'il était donné en poudre ou en pilules, ou en dissolution, on le rend tout à fait supportable en l'associant au sirop d'écorces d'oranges amères et et en suivant les proportions ci-dessous :

Sirop d'écorces d'oranges amères.	200 grammes.
Bromure de potassium.	10 —

Chaque cuillerée à bouche renfermera encore 1 gramme de sel.

Ou avait un moment préconisé l'association du bromure de potassium et du fer sous forme de pilules, mais M. Gubler, ayant reconnu l'antagonisme de ces deux agents, on y a renoncé d'autant plus que, pour administrer une dose assez élevée de bromure, 6 grammes par exemple, il fallait arriver au chiffre énorme de 40 pilules.

Le bromure se donne à doses assez fortes qui peuvent s'élever à 10 grammes par jour. Bien que ce sel ne soit point vénéneux, on n'a pu guère dépasser cette quantité. Les médecins qui l'ont fait ont remarqué qu'il pouvait alors déterminer des accidents assez graves, notamment un affaiblissement général extrême.

Vu : bon à imprimer,
Le Directeur de l'École,
BUSSY.

Permis d'imprimer
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER



Typ. C. Marechal, 16, passage des Petites-Écuries.